

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-310962

(43) 公開日 平成4年(1992)11月2日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 2	8305-2H		
5/07	1 0 5	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁)

(21) 出願番号 特願平4-791
 (22) 出願日 平成4年(1992)1月7日
 (31) 優先権主張番号 07/640712
 (32) 優先日 1991年1月14日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

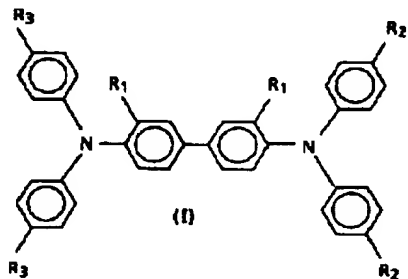
(71) 出願人 590000798
 ゼロックス コーポレーション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644
 ロチェスター ゼロックス スクエア
 (番地なし)
 (72) 発明者 ミラン ストルカ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14450
 フェアポート パーク サークル ドラ
 イヴ 14
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機組成物及び光導電性画像形成部材

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 光生成層及び一般式 (I)



(上記式中、R₁ はアルキルであり、R₂ 及びR₃ はアルキル又はアルコキシである) のビスフェニルジアミンとポリシリレンとの混合物で構成される電荷輸送層を含む光感応性画像形成部材。

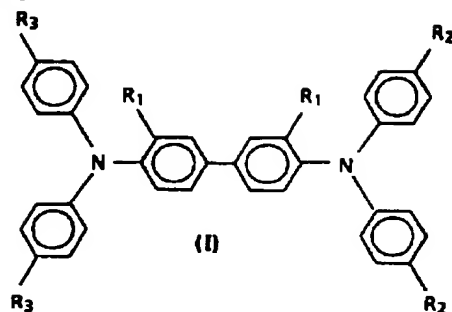
【効果】 電荷輸送混合物の正孔ドリフト移動度はその成分のビスフェニルジアミン又はポリシリレンのいずれの移動度よりもずっと予想外に高く $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ にも達した。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光生成層、及び式

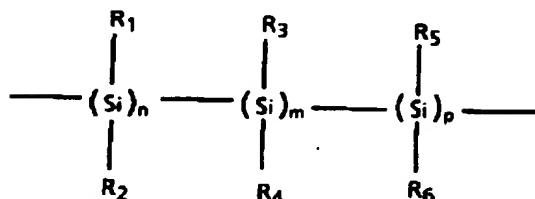
【化1】



(上記式中、 R_1 はアルキルであり、 R_2 及び R_3 はアルキル又はアルコキシである) のビフェニルジアミンとポリシリレンとの混合物で構成される電荷輸送層を含む光感応性画像形成部材。

【請求項2】 ポリシリレンが式

【化2】



(上記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は独立にアルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール及びアルコキシからなる群から選ばれ、 m 、 n 、及び p は全重合体中のその単量体単位の百分率を示す数である) のポリシリレンである請求項1記載の画像形成部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般に有機ガラス及びその層状光感応性画像形成部材に関する。特に、本発明はその1つの実施態様に於て、重合体と電荷輸送分子、特にアリールジアミンのような正孔輸送分子のような小分子との混合物、及び該混合物が、実施態様中、これらの混合物、特に N 、 N' -ビス(4-メチルフェニル)- N 、 N' -ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)のようなビフェニルジアミン化合物とポリシリレンとの混合物で、室温、約25℃に於て、例えば約 1×10^{-1} ~ 約 $0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{volt} / \text{秒}$ のような超高正孔移動度が得られる点で例外的な正孔輸送媒質として機能するその光導電性部材に関する。本発明の1つの実施態様に於て、有機ガラス、より特別にはポリシリレンと本明細書中に示され、より特別にはその記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,833,054号中に示されるある種のア

2

リールアミンドーバントとで構成される混合物で構成される電荷、特に正孔輸送層と光生成層とを含む有機光導電性層状画像形成部材が提供される。本発明の1つの実施態様に於て、支持基体、随意に脂バインダー中に分散された光生成性顔料で構成される光生成層、及びポリシリレン(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,618,551号参照)と N 、 N' -ビス(4-メチルフェニル)- N 、 N' -ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)のようなビフェニルジアミン化合物との混合物で構成される正孔輸送層を含む光感応性画像形成部材が提供される。本発明の光感応性画像形成部材は、種々の電子写真画像形成及びプリンティングプロセス、特に例えばその上に潜像を形成し、次いで現像及び適当な基体への転写を行うゼログラフィープロセスのために用いることができる。さらに、本発明の電荷輸送混合物は、電界発光表示パネル、例えば約 10^{-2} ~ 約 $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V}$ の正孔ドリフト移動度が通常所要な電界効果トランジスター、有機電子デバイス、高い正孔移動度が通常所望される光電池のような光電デバイスなどのために使用することができると信ずる。本発明は、1つの実施態様に於て、ある種のアリールアミンの添加による種々の成分の正孔移動度の改良方法にも関する。

【0002】

【技術的背景】 層状光導電性画像形成部材に用いるための正孔輸送分子としてのポリシリレンの選択は知られている(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,618,551号参照)。該特許の第6欄には、多数のポリシリレン、約40重量%の分散アリールアミン及び約60重量%のポリ(フェニルメチルシリレン)が正孔輸送化合物として選ばれ得ることが示されている。

【0003】 特許可能性調査報告書中には、上記米国特許第4,618,551号、約90%のポリ(フェニルメチルシリレン)と約10重量%の分散アリールアミンとが第6及び7欄に記載されている第4,772,525号、ポリシリレン電荷輸送層に記載している第4,758,488号、第4,744,159号及び第4,855,201号、及び調査者による副次的重要特許として第4,356,246号及び第4,544,729号が挙げられている。上記特許のおのおの記載はすべて参照文として本明細書に含まれるものとする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の特徴は、例えば高い正孔輸送移動度を有する有機ガラスを提供することである。本発明のもう1つの特徴はポリシリレンとETPDのようなある種のアリールジアミン、正孔輸送分子、との混合物で構成される有機ガラスを提供することである。

3

【0005】さらに、本発明のもう1つの特徴に於て、その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとするJoseph Mort及びD. Pal編、Photoconductivity and Related Phenomena (New York, 1976) 27~63頁にF. K. Dolezalekが記載しているスタンダード フライト オブ タイム (Standard flight of time) 法のような既知の方法で測定して、室温 (約25℃) に於て超高正孔移動度、例えば、約 10^{-4} ~約 10^{-1} cm² / V. s. を有する電荷輸送混合物が提供される。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの特徴及び他の特徴は、その実施態様に於て、有機ガラス及びその層状光導電性画像形成部材の提供によって達成される。1つの実施態様に於て、本発明の層状光導電性画像形成部材は、光生成層及びこれと接触したポリシリレンと正孔輸送分子、特にETPDのようなビフェニルジアミンのようなある種のアリールアミン、との混合物で構成される電荷すなわち正孔輸送層を含む。

【0007】1つの特別な実施態様に於て、本発明の光導電性層状画像形成部材は、例えば、支持基体、セレン、セレン合金、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン、バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン、ペリレン、スクワレイン及びその記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4, 713, 307号、第4, 797, 337号、第4, 507, 471号及び第4, 833, 052号のような数多くの米国特許中に示されているような光生成性顔料を含むアゾ、ビスアゾ、光生成性顔料のような他の同様な無機又は有機光生成性顔料を含む光生成性顔料で構成される光生成層、及びポリシリレンとETPDのようなビフェニルジアミンとの混合物で構成される輸送層、特に正孔輸送層を含む。

【0008】さらに、本発明の光導電性画像形成部材に関して、光生成層を支持基体と正孔輸送層との間に置くことができ、あるいは別法では、正孔輸送層を支持基体と既知の光生成性顔料で構成される層との間に置くことができる。本発明の画像形成部材はその上に、約0.2~約10 μmの厚さあるいは他の有効厚さを有するポリウレタン、ポリカーボネートなどのような重合体を含む保護オーバーコーティングを含むこともできる。

【0009】もう1つの特別な説明のための実施態様に於て、本発明の光導電性画像形成部材は(1)支持基体、(2)正孔ブロッキング層、(3)随意的粘着剤界面層、(4)有機又は無機の光生成性顔料で構成される光生成層、及び(5)ポリシリレンと例えば約10~約80重量%の有効量で存在するETPDのようなベンジジンとの混合物で構成される電荷輸送層 (その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特

4

許第4, 833, 054号参照)を含む。従って、本発明の光導電性画像形成部材は、1つの実施態様に於て、導電性支持基体、それと接触している正孔ブロッキング性有機シラン又はシロキサン又は金属酸化物層、Goodyear Chemicalから発売されている49,000ポリエステルのような粘着剤層、粘着剤層上に被覆された光生成層及び例えば約40~約75重量%の有効量で存在し、随意に樹脂バインダー中に分散されたポリシリレンとベンジジンとの相乗作用的混合物で構成される最上層としての正孔輸送層を含む。

【0010】本発明の光導電性画像形成部材の製造には種々の既知の方法を選ぶことができ、層の被覆の順序に於けるプロセスパラメーターは所望の部材に依存する。特に、例えば1つの方法に於て、光生成層を真空昇華によって支持基体上に付着させ、次にその上に正孔輸送層混合物を溶液コーティングによって付着させる。もう1つの変法では、正孔ブロッキング層及び随意的粘着剤層を含む導電性基体を用意し、これに溶剤コーティング方法、積層方法又は他の方法によって光生成層及び電荷輸送層混合物を適用することによるような既知の方法によって層状光導電性デバイスを製造することができる。1つの実施態様に於ては、上にシラン層を有するチタン化ポリエステル (MYLAR (登録商標)) の支持基体上にペリレンのような光生成性顔料を蒸着させ、その上にトルエンのような溶剤コーティングによって約40重量%のポリ (メチルフェニルシリレン) と約60重量%のETPDの20 μm層をトルエンのような溶剤コーティングによって付着させることができる (例えばその記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4, 808, 506号及び同時係属米国特許出願第531, 224号 (D/90148) 参照)。1つの実施態様では、上記の画像形成部材の製造のためにドローバーコーティング法によるトルエン約50部と共にETPDのようなジフェニルジアミン約6重量部及び重量平均分子量約300,000のポリ (メチルフェニルシリレン) 4重量部を選ぶことができる。

【0011】又、本発明の1つの実施態様では、選ばれた光生成性顔料を、画像形成部材中に組み入れる前に、顔料を約500~約650℃の温度にさらし、それによって200℃以下の温度ゾーンに於て所望の成分よりも揮発性の不純物及び分解生成物を分離することを含む分別昇華によって精製することができる。かくして、約290~約460℃の温度ゾーンに於て、高温 (500~650℃) ゾーンでも残留している不揮発性不純物から分離された少なくとも約95%の純度で所望の精製光生成性成分が得られる。用いられる昇華装置は、その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとするJournal of Materials Science, Vol. 17, 2781~2791頁 (1982) 中にH. J. Wagnerらによって記載されてい

る。

【0012】本発明の改良された光導電性画像形成部材は、ゼログラフィー画像形成及びプリンティング方法のような技術上よく知られたものを含む数多くの画像形成方法及び装置中へ組みこむことができる。特に、本発明の画像形成部材は、用いられる光生成性顔料が約400～約700nmの波長の光を吸収するゼログラフィー画像形成方法に有用である。これらの方法では、最初に画像形成部材上に静電潜像を形成し、次に現像し、かつその後で画像を適当な基体へ転写する。高い正孔移動度を有する本発明の電荷輸送性混合物の他の用途は以下に示されるようである。

【0013】図1には、基体1、粘着剤層2、樹脂バインダー組成物5中に随意に分散された無機又は有機の光生成性顔料で構成される光生成層3、及びN、N'-ビス(4-メチルフェニル)-N、N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)のようなアリールアミンとポリシリレン7との混合物で構成される電荷担体正孔輸送層6で構成される本発明の光感応性画像形成部材が示されている。

【0014】図2には支持基体と光生成層との間に正孔輸送層が置かれている光感応性画像形成部材が示されている。特に、この図については、支持基体9、N、N'-ビス(4-メチルフェニル)-N、N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)のようなピフェニルジアミン約40～約75重量%とポリシリレン14との混合物で構成される正孔輸送層11、及び樹脂バインダー組成物16中に随意に分散された無機又は有機の光生成性顔料で構成される光生成層15で構成される光導電性画像形成部材が示されている。

【0015】図3には、約50～約250μmの厚さのMYLAR(登録商標)のような支持基体21、例えばポリエステル粘着剤層23、樹脂バインダー組成物27中に随意に分散された非晶質セレン、セレン合金、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン、バナジルフタロシアニン又はチタニルフタロシアニンのような無機又は有機の光生成性顔料で構成される光生成層25、及びN、N'-ビス(4-メチルフェニル)-N、N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン、75重量%とポリシリレン31、25重量%との混合物で構成される電荷担体正孔輸送層29を含む光感応性画像形成部材が示されている。

【0016】さらに本発明の画像形成部材に関しては、基体はMYLAR(登録商標)市販重合体を含む無機又は有機の重合体物質のような絶縁性物質の層、上に配置された酸化インジウム錫又はアルミニウムのような半導電性表面層を有する有機又は無機物質の層、あるいは例

えばアルミニウム、クロム、ニッケル、チタン、真鍮などのような導電性物質を含むことができる。基体は可撓性又は剛性であることができ、例えば、プレート、円筒形ドラム、スクロール、エンドレス可撓性ベルト、離目なし支持体などのような多くの異なる形状をもつことができる。好ましくは、基体はエンドレス可撓性ベルトの形である。ある場合、特に基体が有機重合体物質であるときには、基体の裏面に例えばMAKROLON(登録商標)のような市販のポリカーボネート物質のようなカーリング防止層を被覆することが望ましいことがあり得る。基体層の厚さは経済的な考慮を含む多くの因子に依存し、かくしてこの層は、系に対して悪影響が無いならば、実質的な厚さ、例えば2.54mm(100ミル)以上、あるいは最小の厚さであることができる。1つの好ましい実施態様に於て、この層の厚さは約0.0762～約0.252mm(約3～約10ミル)である。

【0017】随意的粘着剤層は、典型的にはポリエステル、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ビニルピロリドン)などを含む重合体物質を含む。典型的には、この層は約5μm未満の厚さであり、1つの実施態様に於て、この層の厚さは約0.05～約5μm、あるいは約0.1～約1μmである。本発明の画像形成部材は、前に示したように、その中に酸化アルミニウム及びシロキサンのような金属酸化物層を含む他の層を含むことができる(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,464,450号参照)。一般に、これらの層の厚さは約0.5～約1μmであるが、本発明の目的が達成されるならば他の厚さを選ぶことができる。

【0018】光生成層は、一般に約0.05～約10μm又はそれ以上の厚さであり、好ましくは約0.1～約3μmの厚さであるが、この層の厚さは約5～100%変化することができる光生成性物質に主として依存する。一般に、像様又はプリンティング露光工程に於てこの層へ差し向けられる入射放射線の約90%以上を吸収するのに十分な厚さでこの層を与えることが望ましい。この最大厚さは、主として機構的考慮、例えば可撓性光導電性画像形成部材が所望かどうか、他の層の厚さ及び選ばれる特別なピラントロン化合物のような因子に依存する。光生成性顔料の例はセレン；セレンヒ素、セレンテルル、セレンヒ素テルルのようなセレン合金；例えば約200～約500重量ppmの量の塩素のようなハロゲンでドーブされたセレン合金；金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン、スクワレイン、ペリレンなどを含み、特に例えば2,3-ジクロロビスアゾスクワレイン、ベンズイミダゾールペリレンを含む(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,587,189号参照)。

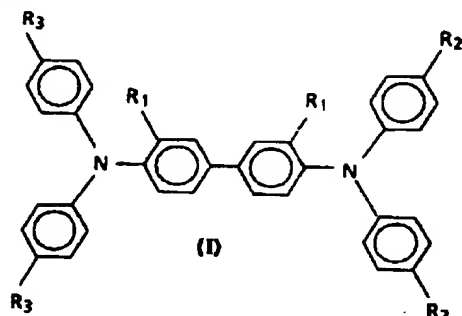
【0019】典型的なピフェニルジアミン正孔輸送分子を本発明の正孔輸送層混合物のために選ぶことができる。この層は、例えば約5～約75μmの厚さ、好まし

7

くは約10~約40 μ mの厚さである。1つの実施態様に於て、この輸送層は、下記式(I)

【0020】

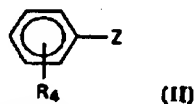
【化3】



【0021】〔上記式(I)中、R₁は例えば1~約5個の炭素原子、好ましくは1~約2個の炭素原子を有するアルキル基を示し、R₂及びR₃は例えば1~約25個の炭素原子、好ましくは1~約4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基を示し、この化合物及びその製法は、例えば、その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,833,054号に記載されている〕のビスフェニルジアミンを例えば約40~約75重量%の有効量で含む。上記の既知の入手可能なビスフェニルジアミンは式(II)

【0022】

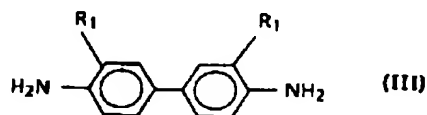
【化4】



【0023】〔上記式(II)中、R₄は例えば1~約25個、好ましくは1~約4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基を示し、Zはハロゲン、好ましくは沃素原子又は臭素原子を示す〕で示されるハロゲン化ベンゼン誘導体を式(III)

【0024】

【化5】



【0025】〔上記(III)中、R₁は前に示した通りである〕で示されるベンジジン誘導体と、銅触媒及び水酸化ナトリウムのようなアルカリ及び約60~約25重量%のポリシリレンの存在下で反応させることによって製造される。この製造のため、式(II)の出発ハロゲン化ベンゼン誘導体は容易に入手することができ、好ましくはZが2-, 3-又は4-ヨードトルエンのような沃素原子である化合物である。異なるR₄基を有するハロゲン化ベンゼン誘導体を用いることによって、異なるR₂及びR₃基を有する式(I)の化合物を得ることができ

10

る。式(III)の出発ベンジジン誘導体も市販されており、3,3'-ジメチルベンジジン又はo-トルイジンを含む。式(II)の化合物と式(III)の化合物との間の縮合反応は、銅触媒及びアルカリの存在下に於て、反応溶媒を用いるか又は用いないで、加熱して達成される。反応溶媒を用いるならば、反応溶媒は、好ましくは、ドデカン、トリデカンなどのような100~250℃の高沸点溶媒を含む。この反応は脱水反応と考えることができ、水の影響を受けやすいので、水溶解性が悪いドデカンのような炭化水素溶媒が好ましい。

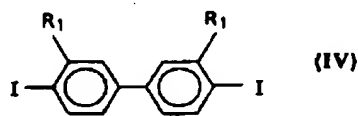
【0026】選ばれる銅触媒は銅粉末、Cu₂O、CuI、CuO、銅青銅、燐青銅などを含み、好ましくは式(III)のベンジジン誘導体1モルにつき0.1~2モルの量で添加される。用いられるアルカリには、KOH、K₂CO₃、NaH、NaOH、Na₂CO₃、KH、CaH₂などが含まれる。アルカリは、一般に、ベンジジン誘導体1モルにつき4モル以上、好ましくは約4~約50モル、より好ましくは約6~約20モルの量で添加される。縮合反応は、通常約100~約250℃、好ましくは約150~約230℃の温度で行われる。式(I)のハロゲン化ベンゼン誘導体は、通常式(III)のビスフェニルジアミン誘導体1モルにつき少なくとも4モル、好ましくは約4~約20モルの量で選ばれる。

【0027】反応終了後、反応混合物へ水を添加し、生成物を溶解することができかつ水に不溶性な塩化メチレン、クロロホルム、エーテル、トルエンなどのような溶媒で生成物を抽出する。得られた抽出液を生成物の重量の約10倍の活性白土で処理した後、アセトン、酢酸エチル、メタノール、エタノールのようなアルコール、ヘキサン、トルエン、塩化メチレン、上記溶媒の混合物、クロロホルムなどのような適当な溶媒から再結晶させる。反応の過程で所望の中間生成物を単離することも可能である。例えば、反応が一旦中止されるならば、かつ所望の生成物を溶媒で抽出することによって回収した後、系に新しい触媒、アルカリ及び出発化合物を補充することによって反応を続行することができる。この場合には、失活した触媒及びアルカリを反応の過程中に除去し、全反応時間を短縮することができる。

【0028】別法では、ジヨード置換ベンジジン誘導体(IV)

【0029】

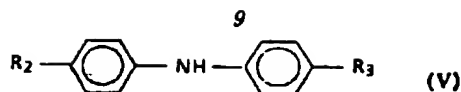
【化6】



【0030】〔上記式(IV)中、R₁はアルキルであり、Iは沃化物である〕をジアリールアミン(V)

【0031】

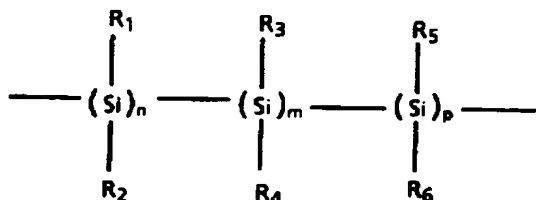
【化7】



【0032】〔上記式(V)中、置換基 R_2 及び R_3 は前に示した通りである〕と、銅触媒及びアルカリの存在下で上記縮合反応によって反応させることによって同じ化合物を得ることができる。例えば約60～約40重量%のような種々の有効量で存在するポリシリレンの例には、その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,618,551号のポリシリレンが含まれる。特別のポリシリレンは式

【0033】

〔化8〕



【0034】(上記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 はアルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール及びアルコキシからなる群から独立に選ばれ、 m 、 n 及び p は全重合化合物中の特別な単量体単位の百分率を示す数である)のポリシリレンである。好ましいポリシリレンにはポリ(メチルフェニルシリレン)が含まれ、ポリシリレンは好ましくは約5,000～約2,000,000のような1,000を越える重量平均分子量を有する。約75,000～約1,000,000の重量平均分子量を有するポリシリレン又はポリゲルミレンが幾つかの実施態様に於て通常選ばれる。上記ポリシリレンは既知の方法〔その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとするJournal of Organometallic Chemistry, 198頁, C 27 (1980)、R. E. Trujillo参照〕で製造することができる。他のポリシリレンも、その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとするJournal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 22, 225～238頁(1984)、John Wiley and Sons, Inc.中に記載されているようにして製造することができる。特に、上記ポリシリレンは、上記論文中に記載されているように、ナトリウムのようなアルカリ金属によるジクロロメチルフェニルシランの縮合によって製造することができる。1つの製造順序では、200mlの溶媒の存在下で約0.1モルからの量のジクロロメチルフェニルシランをナトリウム金属と反応させ、約100～約140℃の温度で反応を行う。その結果、元素分析、赤外分光分析、UV分光分析及び核磁気共鳴によって同定されるように、反応混合物からの分離後、ポリシリレン生成物が得られる。

【0035】本発明の電荷輸送性混合物のために選ぶこ

10

とができるポリシリレン化合物の説明のための特別な例には、ポリ(メチルフェニルシリレン)、ポリ(メチルフェニルシリレン-共-ジメチルシリレン)、ポリ(シクロヘキシルメチルシリレン)、ポリ(ジ-n-ブチルメチルシリレン)、ポリ(フェニルエチルシリレン)、ポリ(n-プロピルメチルシリレン)、ポリ(p-トリルメチルシリレン)、ポリ(シクロトリメチレンシリレン)、ポリ(シクロテトラメチレンシリレン)、ポリ(シクロペンタメチレンシリレン)、ポリ(ジ-t-ブチルシリレン-共-ジメチルシリレン)、ポリ(ジフェニルシリレン-共-フェニルメチルシリレン)、ポリ(シアノエチルメチルシリレン)、ポリ(フェニルメチルシリレン)などが含まれる。本発明のトナー組成物のために選ばれる好ましいポリシリレンには、ポリ(メチルフェニル)シリレン、ポリ(シクロヘキシルメチル)シリレン及びポリ(フェニルメチル)シリレンが含まれる。

【0036】本明細書中に示される光感応性デバイスによる画像形成方法も本発明の範囲内に含まれる。これらの方法は、一般に、画像形成部材上での静電潜像の形成、それに続く既知の現像剤組成物による現像(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする例えば米国特許第3,590,000号、第4,469,770号、第4,560,635号及び第4,298,672号参照)、次いで適当な基体への画像の転写及び基体への画像の永久的定着を含む。

【0037】像現像のために選ぶことができかつ例えば約0.5～約10重量%、より好ましくは約0.5～約2重量%のような種々の有効量でトナー中に存在又はトナーと混合することができ、かつ、通常、例えば約15～約40 μ クーロン/gの摩擦電荷を有する正帯電トナー組成物を可能にする電荷増強用添加剤を有するトナーの説明のための例には、セチルピリジニウムクロリドのようなアルキルピリジニウムクロリド(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,298,672号参照)、セチルピリジニウムテトラフルオロボレート、第四アンモニウム硫酸塩、及びその記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,338,390号中に記載されているようなスルホネート電荷制御剤、ステアシルフェネチルジメチルアンモニウムトシレート(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,338,390号参照)、ジステアシルジメチルアンモニウムメチルサルフェート(その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,560,635号参照)、Orient Chemical Companyから発売されているステアシルジメチル水素アンモニウムトシレート、BONTRON(商標)P51、Nacchemから発売されているTP-302(商標)、第四アンモニウム塩、AEROSILS(登録商標)、

コロイド状シリカと電荷添加剤との混合物、電荷制御添加剤で表面処理されたコロイド状シリカ、及び本発明の目的が達成されることを条件とする他の既知の同様な電荷増強用添加剤などが含まれる。例えば約0.05～約10重量%、好ましくは約1～約5重量%、より好ましくは約0.5～約2重量%のような種々の有効量で存在し、例えば約-15～約-40 μ クーロン/gの摩擦電荷を有する負帯電トナーを可能にする電荷増強用添加剤の例には、Hodogaya Chemicalから発売されているSPILON (商標) TRH、オルトハロフェニルカルボン酸 (その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,411,974号参照)、カリウムテトラフェニルボレートなどが含まれる。選ばれる担体及び用いられる電荷増強用添加剤の量を含む多数の因子に依存する上記正帯電トナーに関して、一般に、摩擦電荷は約+15～約+40 μ クーロン/g、好ましくは+20～約+35 μ クーロン/gである。負極性を有する同様な電荷は、974号特許のトナーのような負電荷増強用添加剤を有するトナー上に存在することができる。

【0038】トナー組成物と混合するために選ばれ、かくして2成分現像剤を可能にするキャリア粒子の説明のための例には、トナー粒子の電荷と反対の極性の電荷を摩擦帯電的に得ることができるキャリア粒子が含まれる。従って、負極性のキャリア粒子を選ぶことができ、それによって正に帯電しているトナー粒子をキャリア粒子及びその周囲に付着させることができる。別法では、負極性を有するトナー組成物を可能にする正極性を有するキャリア粒子を選ぶことができる。選ぶことができるキャリア粒子の説明のための例には、銅、ニッケル、鉄、フェライトなどが含まれる。さらに、キャリアが反復する凹凸表面を特徴とし、それによって比較的大きい外表面積を有する粒子を与えるニッケルのノジュラーキャリアビーズで構成される米国特許第3,847,604号に記載されているニッケルベリヤキャリアをキャリア粒子として選ぶことができる。本発明のために選ばれる好ましいキャリア粒子は上に重合体コーティングを有する銅のような磁性コアを含み、その幾つかは例えばその記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする幾つかのキャリア粒子を有する現像剤組成物に関する米国特許出願第751,922号 (放棄) 中に記載されている。特に、上記出願中には、その上にビニル重合体又はビニル単独重合体のコーティングを有するコアで構成されるキャリア粒子が記載されている。該出願中に記載されかつ本発明のために特に有用な特別のキャリアの例は、その上に塩化ビニル/トリプルオロクロロエチレン共重合体のコーティングを有する銅又はフェライトコアで構成されておりかつコーティングがその中にカーボンブラックのような導電性粒子を含むキャリアである。他のコーティングには、ポリ弗化ビニリデン樹脂のようなフル

オロポリマー、ポリ (クロロトリオロエチレン)、弗素化エチレンとプロピレンとの共重合体、スチレン、メチルメタクリレート及びトリエトキシシランのようなシランのターポリマー (その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第3,467,634号及び第3,526,533号参照)、ポリテトラフルオロエチレン、弗素含有ポリアクリレート、及びポリメタクリレート、塩化ビニルとトリクロロフルオロエチレンとの共重合体及び他の既知コーティングが含まれる。二重合体コーティングをその上に有するコアで構成される成分をキャリアとして選ぶこともできる (その記載がすべて参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第4,937,166号及び第4,935,326号参照)。これらの出願中には、(1) 約10～約90重量%の第1重合体と約90～約10重量%の第2重合体とを含む重合体混合物とキャリアコアとを混合する工程、(2) キャリアコア粒子と重合体混合物とを十分な時間ドライ混合して重合体混合物をキャリアコア粒子に付着させる工程、(3) キャリアコア粒子と重合体混合物との混合物を約93.3～約287.8℃ (約200～約550°F) の温度に加熱して重合体混合物を溶融させかつキャリアコア粒子に融着させる工程、及び(4) その後で得られた被覆キャリア粒子を冷却する工程を含む、実質的に安定な導電率パラメーターを有するキャリア粒子の製造法が詳述されている。

【0039】又、キャリア粒子の直径は変わり得るが、キャリア粒子は一般に直径が約50～約1,000 μ m、好ましくは約500 μ mであり、かくしてこれらの粒子は現像工程中静電像へ付着しないように充分な密度を有することができる。キャリア粒子と約10～約25 μ mの平均粒径を有するトナー粒子とを、種の適当な組み合わせ、例えばキャリア粒子約10～約200重量部に対してトナー約1～約5重量部で混合することができる。

【0040】

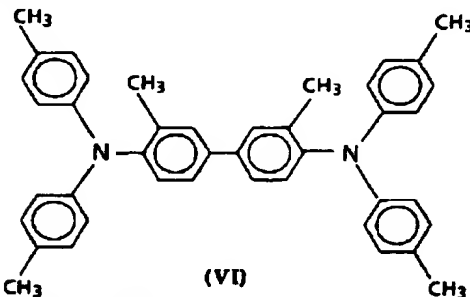
【実施例】

実施例1

N, N, N', N' - テトラキス - (4 - メチルフェニル) - 3, 3' - ジメチルベンジジン:

【0041】

【化9】



(VI)

【0042】の製造

13

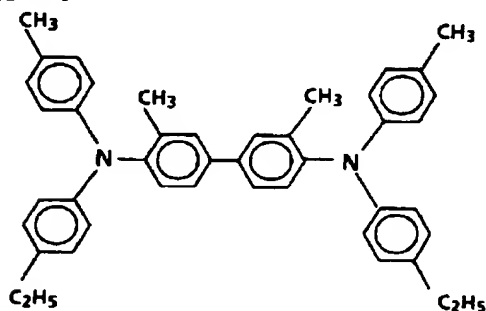
丸底フラスコ中に3.14g (13.8ミリモル) の α -トルイジン、40gの水酸化カリウム、400mgの沃化銅及び30mlの n -ドデカンを入れ、得られた混合物を窒素流中で180℃に加熱した。この混合物へ24.0g (110ミリモル) の4-ヨードトルエンを滴加し、180℃での加熱を5時間続行した。反応混合物へ水を添加し、混合物を約1:1のトルエンで抽出した。反応を確実に完了させるため、蒸留によって溶媒を除去し、固体残留物へ40gの水酸化カリウム、400mgの沃化銅及び24.0g (110ミリモル) の4-ヨードトルエンを添加した後、固体残留物を添加されたヨードトルエンと窒素流中で180℃に於て5時間反応させた。水を添加し、混合物を約1:1のトルエンで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウム上で乾燥した後、活性炭で処理し、蒸留によって溶媒(トルエン)を除去して5.98g (収率75.7%) のN, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン (VI) を得、これをトルエン/アセトン/ヘキサンの混合溶媒から再結晶させて融点174~175℃の白色結晶性物質4.32g (最終収率54.7%) を得た。この生成物はNMRで同定された。

実施例2

N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1, 1'-(3, 3'-ジメチル)ピフェニル]-4, 4'-ジアミン (ETPD) :

[0043]

[化10]



[0044] の製造

この合成は実施例1記載のようにして行った。但し、第1工程中の4-ヨードトルエンの量を15ミリモル (3.3g) に減少し、第2工程に於て4-ヨードトルエンの代わりに26g (110ミリモル) の4-ヨードエチルベンゼンを用いた。水の添加によって生成物を単離し、トルエンで混合物の抽出を行った。抽出液を硫酸ナトリウム上で乾燥し、活性白土で処理した。蒸留によって溶媒を除去して6.03gの粗製 (VII) を得た。この反応生成物をトルエンに再び溶解し、ヘプタン中に懸濁された活性シリカ及び溶離液としての1:1トルエン/ヘプタン混合物を用いる通常のカラム分別法によって精製し

14

た。生成物を次にトルエン/アセトン/ヘプタンの混合溶媒から再結晶させて155.5℃の融点を有する白色粉末N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1, 1'-(3, 3'-ジメチル)ピフェニル]-4, 4'-ジアミン3.54g (収率43%) を得た。

正孔ドリフト移動度の測定

ポリシリレンと上で製造された小分子との混合物の希釈溶液をアルミニウム板上に注型した後溶媒 (典型的にはトルエン) を除去することによって調製した薄膜上で正孔ドリフト移動度を測定した。膜厚は典型的には10 μ mであった。膜の組成を小分子約10重量%、ポリシリレン90重量%から小分子75重量%、ポリシリレン25重量%まで変化させた。例えば0.125gのポリ(メチルフェニルシリレン) (分子量300,000、分子量分布2.3) と0.375gのN, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1, 1'-(3, 3'-ジメチル)ピフェニル]-4, 4'-ジアミン (ETPD) とを5mlのトルエンに溶解し、この溶液をバーコーティング法を用いて平坦なアルミニウム板上に広げ、かつ溶媒を蒸発させて厚さ11 μ mの膜を調製した。

[0045] 研究されたすべての層中の正孔ドリフト移動度は、F. J. DolezalekがPhotoco conductivity and Related Phenomena, J. Mort and D. M. Pai, Eds: Elsevier, New York, 1976, 27頁に詳述している通常の既知のいわゆる飛程時間法で、電荷担体のフラッシュ励起のために窒素ポンプ式染料レーザー (nitrogen-pumped dye laser) を用いて測定された。フラッシュの持続時間はトランジットタイムよりずっと短い5ナノ秒であった。

[0046] 表1は、表中に示した条件下で測定された無添加剤のポリ(メチルフェニルシリレン)及びポリ(メチル-p-メトキシフェニルシリレン)中の正孔ドリフト移動度が10⁻⁴cm²/V.s付近であることを示す。表1は、不活性で、電子的に不活性な重合体であるポリスチレン及びポリカーボネート中の正孔ドリフト移動度が零に等しいことも示している。表1は、ETPDと不活性で、電子的に不活性なバインダー重合体であるポリスチレン及びポリカーボネートとからなる膜中の正孔ドリフト移動度が2成分の相対的重量比によって7 \times 10⁻⁷~1.8 \times 10⁻³cm²/V.sの間で変化するが25:75の重合体:小分子比に於ける1.8 \times 10⁻³cm²/V.sより決して大きくならないことをも示している。驚くべきことには、同じ小分子、ETPD、を輸送活性重合体 (それ自体が正孔輸送を示す重合体) であるポリ(メチルフェニルシリレン) (PMP S) 又はポリ(メチル-p-メトキシフェニルシリレン

15

(PMMS) 中に上と同じ重量比で分子状に分散させる
とき、これらの組成物の膜中に於ける正孔移動度は実質
的により高くなり、25:75 PMPS/ETPD 重量
比で $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ に達する。この相乗効果
は予期せむことであり、せいぜい2成分の良好な方、す
なわちETPDの移動度が期待されるはずである。同様
に、分子又は構造VIをポリシリレン (PMPS) 中に分*

16

* 子状に分散させるとき、この混合物の膜中での正孔ドリ
フト移動度はポリシリレン又は不活性バインダー重合体
ポリカーボネート中に同じ重量比で分子状に分散された
小分子のいずれの正孔ドリフト移動度よりも予想外に高
い。

【0047】

表 1

25℃及び $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界に於けるETPD含有膜中の正孔ドリフト
移動度

バインダー	バインダー重合体/ジアミン小分子重量比			
	100:0	80:20	50:50	25:75
PMPS	10^{-4}	8×10^{-4}	7×10^{-3}	3×10^{-2}
PMMS	8×10^{-5}	—	5×10^{-3}	10^{-3}
PS	—	2×10^{-5}	7×10^{-4}	1.8×10^{-3}
PC	—	7×10^{-7}	2×10^{-5}	8×10^{-4}

PMPSはポリ (メチルフェニルシリレン) を示す
PMMSはポリ (メチル-p-メトキシフェニルシリレ
ン) を示す

※PCはポリカーボネートを示す
PSはポリスチレンを示す。

※ 【0048】

表 2

25℃及び $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界に於ける (VI) 含有膜中の正孔ドリフト
移動度

バインダー	バインダー重合体/ジアミン小分子重量比	
	100:0	50:50
PMPS	10^{-4}	2×10^{-3}
PC	—	10^{-5}

表2は小分子 (VI) と輸送活性バインダー (ポリシリレ
ン、PMPS) との両方を含む膜中の正孔ドリフト移動
度が正味のPMPS (輸送活性重合体) 中又は小分子
(VI) と輸送不活性バインダー (PC) とで構成された
膜中のいずれの正孔移動度よりずっと高いことを示して
いる。

【0049】おのおのの別個の部材のために、厚さ0.1
 μm のシラン層 (γ -アミノプロピルメチルジエトキシ
シラン) が上にある75 μm のチタン化Mylar基
体、その上の厚さ0.1 μm のポリエステル粘着剤層を用
意し、かつその上に三方晶系セレン又はパナジルフタロ
シアニンの光生成層を真空コーターで付着させることに
よって光感応性画像形成部材を製造することができる。
光生成層は0.2 μm の最終厚さを有した。特に、光生成
剤成分のおのおのを電気的に加熱されたタンタルポート
から蒸発させ、真空コーターで 10^{-6} Torr に排気し

た。光生成層のおのおのを1~4 \AA/s の速度で粘着剤
層上に付着させた。

【0050】その後で、それぞれの画像形成部材中に存
在する上記光生成層のおのおのを実施例1から得たET
PDポリ (メチルフェニルシリレン) (40/60) 電
荷輸送層を構成する混合物で被覆した。被覆は下記のよ
うに行われた。この混合物をアンバーびん (amber
bottle) 中の塩化メチレン中へ添加して13.5
重量%にした。得られた混合物を、次にマルチプルクリ
アランスフィルムアプリーケーター (0.254mm (10
ミル) ギャップ) を用いて上記光生成層上に塗布した。
得られた部材を次に135℃で20分間乾燥した。かく
して得られた輸送層は厚さが20 μm であった。

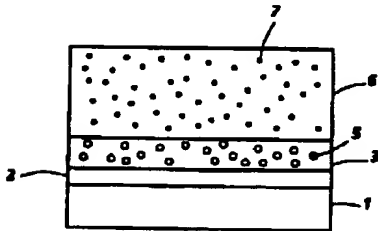
【0051】次に、上記画像形成部材のゼログラフィー
用電気的性質を、部材の表面をコロナ放電源で、電位計
に取り付けた容量結合プローブで測定するとき約-80

17

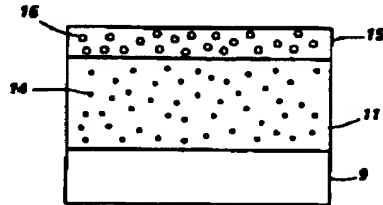
0 Vの初期値 V_0 を得るまで静電的に帯電させることによって測定することができる。0.5秒間暗室中に静置後、帯電部材は V_{ss} (暗現像電位)の表面電位に達し、各部材を、次に、XBO 150ワットバルブを有するフィルター付きキセノンランプからの光で露光した。光放電効果による表面電位の V_{ss} 値 (バックグラウンド電位) への減少が観察された。暗減衰 (V/s) は $(V_0 - V_{ss}) / 0.5$ と計算される。光放電の百分率は $100 \cdot (V_{ss} - V_{ss}') / V_{ss}$ % と計算された。露光の所望な波長及びエネルギーはランプの前に置かれるフィルターの型によって決定された。これらの画像形成部材の広帯域白色光 (400~700 nm) 光感度は赤外線カットオフフィルターを用いて測定されたが、単色光感度は狭帯域フィルターを用いて測定された。

【図面の簡単な説明】

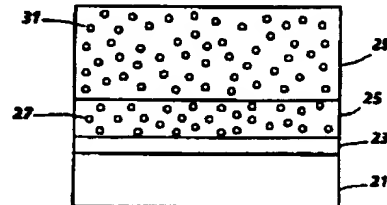
【図1】



【図2】



【図3】



【図1】 光生成層が基体と電荷輸送層との間に置かれる本発明の光感応性画像形成部材の部分的に概略の断面図である。

【図2】 電荷輸送層が光生成層と基体との間に置かれる本発明の光感応性画像形成部材の部分的に概略の断面図である。

【図3】 本発明の光感応性画像形成部材の部分的に概略の断面図である。

【符号の説明】

- 1、9、21 基体
- 2、23 粘着剤層
- 3、15、25 光生成層
- 5、16、27 樹脂バインダー組成物
- 6、11、29 正孔輸送層
- 7、14、31 ポリシリレン

フロントページの続き

(72)発明者 マーティン エイ アブコウイツ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580
ウエブスター ゲートストーン サーク
ル 1198